

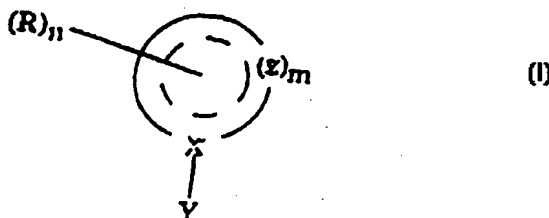


DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08F 2/38, 4/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/16563 (43) Date de publication internationale: 23 avril 1998 (23.04.98)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/BE97/00120</p> <p>(22) Date de dépôt international: 15 octobre 1997 (15.10.97)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 9600868 15 octobre 1996 (15.10.96) BE</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): UNIVERSITE DE LIEGE [BE/BE]; CERM, Sart Tilman B6, B-4000 Liège (BE).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): JEROME, Robert [BE/BE]; Rue des Sorbiers 6, B-4130 Tilff (BE). CREUTZ, Serge [BE/BE]; Allée Bietlme 40, B-4000 Rocourt (BE). DUBOIS, Philippe [BE/BE]; Rue Grande 1, B-4260 Ciplat (BE). DETREMBLEUR, Christophe [BE/BE]; Rue Chaufheid, B-4910 Theux (BE). LECOMTE, Philippe [BE/BE]; Place Joséphine Charlotte 36, Boite postale 22, B-5100 Jambes (BE).</p> <p>(74) Mandataires: CALLEWAERT, Jean etc.; Gevers Patents, Holidaystraat 5, B-1831 Diegem (BE).</p>	<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AT (modèle d'utilité), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, CZ (modèle d'utilité), DE, DE (modèle d'utilité), DK, DK (modèle d'utilité), EE, EE (modèle d'utilité), ES, FI, FI (modèle d'utilité), GB, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (modèle d'utilité), SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>	

(54) Title: METHOD FOR CONTROLLED RADICAL POLYMERISATION

(54) Titre: PROCEDE POUR LA POLYMERISATION RADICALEIRE CONTROLEE



(57) Abstract

The invention concerns a method for making a polymer or a copolymer by radical polymerisation of at least one unsaturate monomer in the presence of a stabiliser whereby a stabiliser complying with general formula (I) is used in which the substituents $(Z)_m$, $(R)_n$ and Y can have different values.

(57) Abrégé

Procédé pour la fabrication d'un polymère ou d'un copolymère par polymérisation radicalaire d'au moins un monomère insaturé en présence d'un stabilisant suivant lequel on fait usage d'un stabilisant répondant à la formule générale (I) dans laquelle les substituants $(Z)_m$, $(R)_n$ et Y peuvent avoir différentes valeurs.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	B Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun		République de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KR		PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

5 **"PROCÉDE POUR LA POLYMERISATION RADICALE CONTROLEE"**

La présente invention est relative à un procédé pour la fabrication d'un polymère ou d'un copolymère par polymérisation radicalaire d'au moins un monomère insaturé en présence d'un stabilisant.

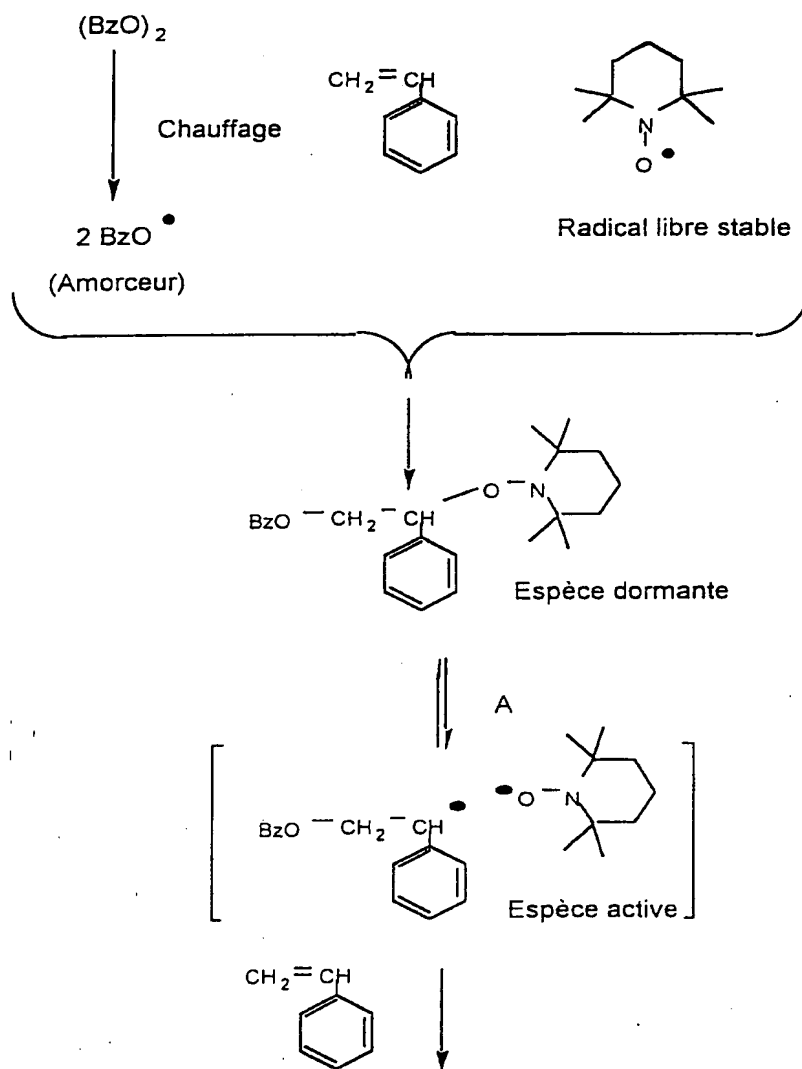
Le caractère "vivant" d'un procédé de polymérisation, c'est à
10 dire une polymérisation ayant lieu en l'absence de réactions de terminaison ou de réactions de transfert, permet le contrôle des paramètres moléculaires du polymère synthétisé, en particulier la masse moléculaire ainsi que la distribution des masses moléculaires, la préparation de polymères fonctionnalisés en bout de chaîne, tels que les macromonomères, la
15 synthèse de copolymères séquencés, tels que les biséquencés, triséquencés ou les multiséquencés. Chaque séquence peut être composée d'un monomère de nature différente. Dans ce cas, le copolymère, ainsi obtenu, exhibe des propriétés spécifiques, qui ne sont pas observées dans le cas des copolymères statistiques équivalents. En particulier, ces
20 copolymères séquencés peuvent agir comme agents d'interface, fort utilisés pour rehausser i) les propriétés des mélanges de polymères incompatibles, ii) la stabilisation des dispersions de pigments ou de charges minérales en solution ou dans des matrices polymères, iii) la stabilité des émulsions...

Les polymérisations soit par voie anionique soit par voie
25 cationique peuvent être réalisées dans des conditions (température, solvant, purification des monomères...) telles qu'elles procèdent de "manière vivante". Cependant, les conditions drastiques requises, tout particulièrement au niveau de la purification des réactifs et des très basses températures nécessaires (- 78°C), ont un caractère prohibitif pour tout

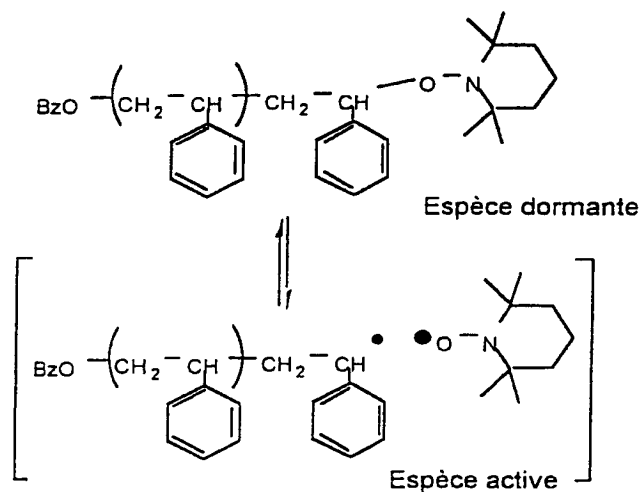
développement industriel à grande échelle. En plus de ces restrictions, les polymérisations anioniques ou cationiques sont limitées à une gamme restreinte de monomères. Une gamme plus étendue n'est accessible que via des réactions de transformation d'un type de polymérisation vers un
5 autre. Ces réactions sont assez fastidieuses et souffrent des mêmes contraintes que les polymérisations anioniques et cationiques.

Par contre, la polymérisation radicalaire permet la polymérisation d'une large gamme de monomères. De plus, elle est peu sensible aux impuretés et tout à fait insensible à la présence d'eau. Elle ne
10 requiert pas de très basses températures, telles que -78°C , comme c'est fréquemment le cas pour les polymérisations anioniques et cationiques. Malheureusement en polymérisation radicalaire classique, l'ajout séquencé des monomères produit non pas le copolymère séquencé désiré, mais bien un mélange d'homopolymères. En effet, étant donné la très courte durée de
15 vie des radicaux, les chaînes en propagation du premier monomère ne sont plus actives lors de l'ajout du second monomère, dont la polymérisation est alors amorcée par des radicaux fraîchement générés. Il y a donc un besoin évident de pouvoir contrôler la polymérisation radicalaire de telle sorte qu'elle puisse être menée de manière "vivante". Comme décrit dans le
20 brevet USA-A-4.581,429 et la demande de brevet international PCT/US93/09335, ce but peut être atteint par l'ajout de stabilisants de radicaux tels que les nitroxydes. L'équilibre (A) entre les chaînes coiffées par cet agent (espèce dormante) et les chaînes non-coiffées, (espèce active), qui peuvent elles propager, peut être déplacé en changeant soit la
25 température, soit la quantité molaire relative entre le stabilisant et l'amorceur radicalaire (schéma 1).

- 3 -



- 4 -

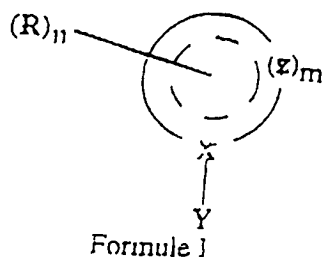


Schema 1

Typiquement, dans le cas du tempo (2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yloxy) et de ses dérivés, une température d'au moins 80°C (US-A-4.581,429) et préférentiellement supérieure à 100°C (demande de brevet international PCT/US93/09335) est requise pour assurer la propagation. Par contre, une température inférieure bloque toute propagation.

Un des buts essentiels de la présente invention est de proposer un procédé permettant de remédier d'une manière efficace et économiquement justifiée à cet inconvénient.

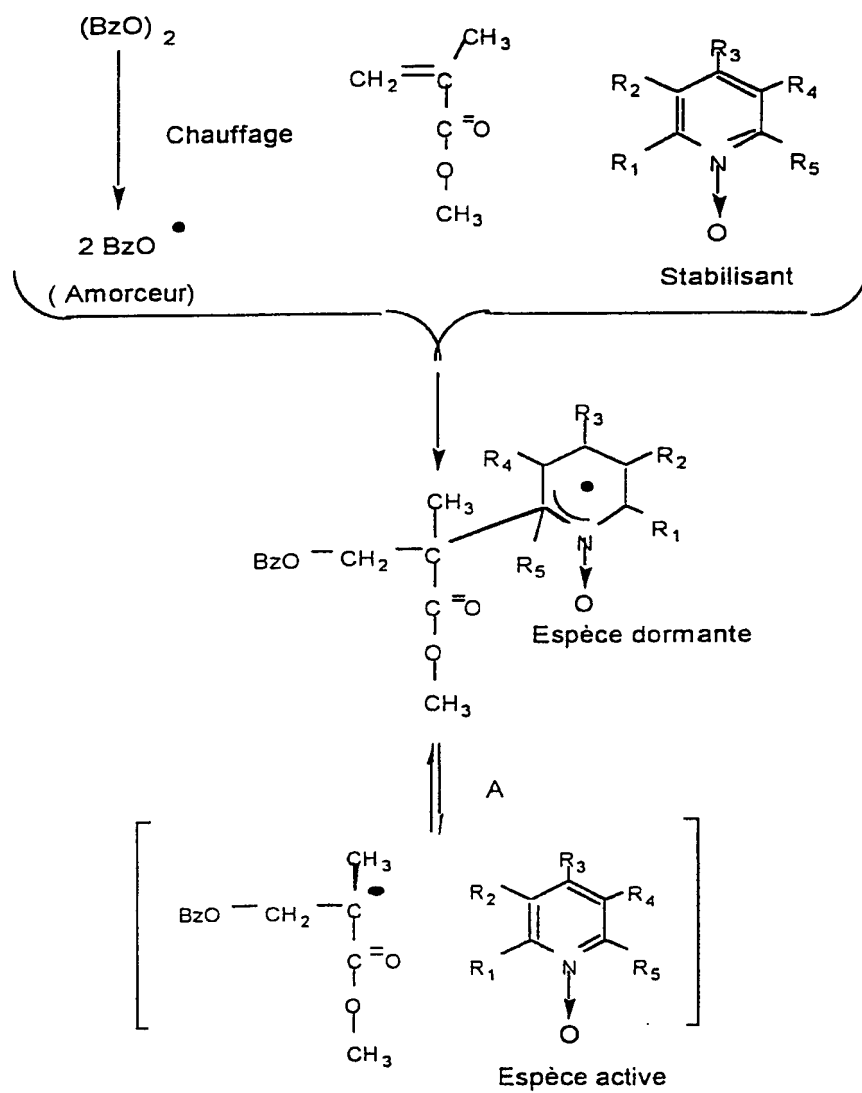
A cet effet, suivant l'invention, on fait usage d'un stabilisant répondant à la formule générale I suivante :



dans laquelle $(Z)_m$ est égal à C, S, O, N ou Se avec le m variant de 4 à 7 et indiquant le nombre d'atomes dans le cycle aromatique principal de la formule I ; $(R)_n$ est un radical alkyle (C_1-C_{20}), alkényle (C_1-C_{20}) ou alkynyle (C_1-C_{20}), ces radicaux pouvant être substitués par une ou plusieurs fonctions soit identiques soit différentes, telles que COOH, COOR, COH, CONR₂, CONH₂, OH, OR, NR₂, CN, NO₂, F, Cl, Br, I, SH, SR, SO₃H, SO₃R, PO₃H₂, PO₃R₂, un cycle aromatique (C_4-C_{100}), tel que benzène, naphthalène, phénanthrène, anthracène, pyrène et leurs dérivés, ce cycle pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatome, tels que N, S, Se, O, P, comme le thiophène, la pyridine, le furanne, le dioxane et leurs dérivés, avec n pouvant varier de 0 à m et indiquant le nombre de substitutions sur $(Z)_m$, si n est supérieur à 1, R₁ à R_n pouvant être identiques ou différents, dans le cas d'un substituant formé par un cycle aromatique, celui-ci pouvant former une ou plusieurs liaisons avec le cycle aromatique principal de la formule I et même avoir un ou plusieurs atomes en commun, comme des dérivés de quino­lène et, dans le cas d'un substituant formé d'un des radicaux alkyle, alkényle ou alkynyle, celui-ci pouvant former plusieurs liaisons avec le cycle principal de la formule I, comme le benz(g)isoquinoléine-5,10-dione ; X est égal à N, P, As, S ou B, et Y est égal à O, S, Se ou R.

D'une façon tout à fait imprévisible, il a été constaté qu'en faisant usage d'un stabilisant répondant à la formule I précitée il était possible de réaliser la réaction de polymérisation radicalaire d'une manière entièrement contrôlée à des températures de l'ordre de 50°C et même à la température ambiante. Ceci pourrait éventuellement s'expliquer si on admet que ces stabilisants permettent de réaliser la polymérisation suivant un mécanisme entièrement différent du mécanisme classique, à savoir :

- 6 -



- 7 -

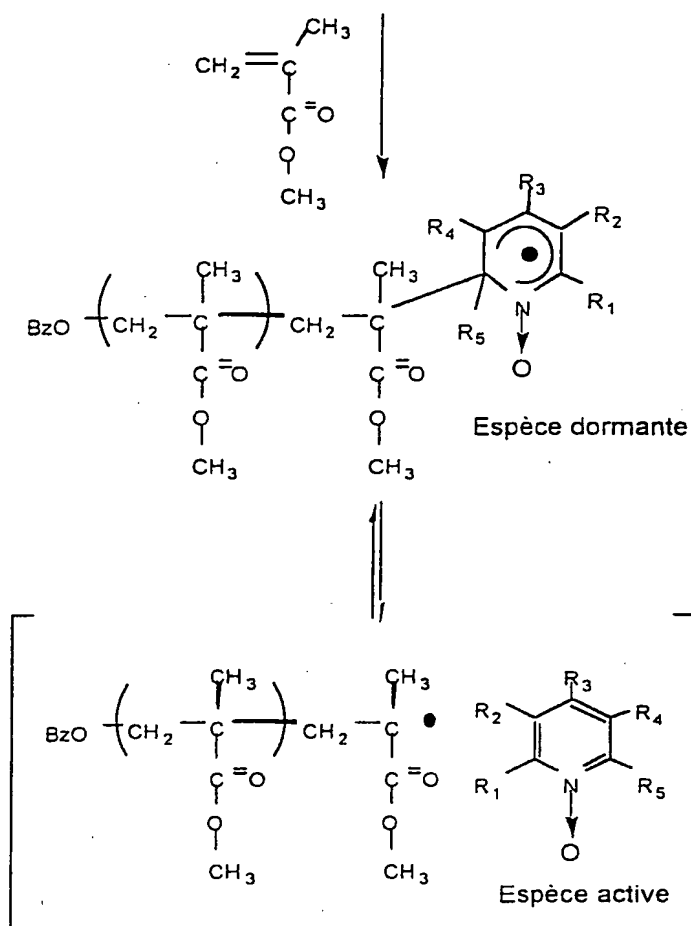


Schéma 2

Ce mécanisme potentiel serait valable pour les stabilisants
 5 correspondant à la formule générale I, quelque soit le monomère vinylique
 précédemment cité.

Ainsi, la présente invention consiste en l'usage de stabilisants
 de radicaux correspondant à la formule générale I pour le contrôle de la
 polymérisation radicalaire de tout monomère capable de polymériser par
 10 voie radicalaire. Ceci comprend entre autres, mais sans aucun caractère
 limitatif, le styrène et ses dérivés, les acrylates, les méthacrylates, les vinyl-
 pyridines, l'acétate de vinyle, l'acrylonitrile, les halogénures de vinyle,

l'isobutylène, le butadiène ainsi que tout diène conjugué, les oléfines telles que l'éthylène. Plus particulièrement, l'utilisation de ce stabilisant permet de synthétiser de manière contrôlée à des températures raisonnables, de l'ordre de la température ambiante jusqu'à 80°C, i) des homopolymères de
5 (méth)acrylates, styrène, diènes, monomères vinyliques tels que l'acétate de vinyle, le chlorure de vinyle ..., ii) leurs copolymères statistiques ainsi que iii) leurs copolymères séquencés, tels que les bi-, tri- et multiséquencés, ou greffés.

Le procédé de polymérisation suivant l'invention consiste
10 avantageusement à faire réagir un amorceur radicalaire, le stabilisant et le monomère ou comonomère (cfr schéma 2). Comme alternative, l'ajout du monomère peut être retardé un certain temps après l'addition du stabilisant. La polymérisation peut être réalisée en masse, en émulsion, en suspension ou en solution dans un solvant tel que le toluène, le dioxanne, l'acétonitrile
15 ou l'eau. La réaction est menée en général à une température inférieure à 100°C, préférentiellement entre la température ambiante et 60°C. L'amorceur peut être tout amorceur radicalaire capable d'amorcer une polymérisation radicalaire, par exemple les peroxydes, tels que le peroxyde de benzoyle, les amorceurs azoïques, tels que l'azobisisobutyronitrile, et les
20 amorceurs rédox. Le polymère formé peut être récupéré avant ou après purification. Comme alternative, un autre ajout de monomère peut être réalisé. Cette opération peut être répétée à souhait. Dans le cas où les monomères sont différents à chaque ajout, des copolymères multiséquencés peuvent être synthétisés. Comme alternative, les
25 copolymères linéaires, en étoile, triséquencés ou multiséquencés symétriques peuvent être synthétisés à partir d'amorceurs di- et multifonctionnels ou de stabilisants multifonctionnels.

Comme autre alternative, les divers monomères peuvent être mélangés au préalable et ensuite polymérisés suivant la méthode décrite

précédemment. La distribution relative des monomères dans les chaînes polymères dépend de leur rapport de réactivité relative. Ce rapport de réactivité relative peut être modifié en choisissant de manière appropriée la température, le solvant et le stabilisant de telle sorte qu'il soit différent de celui obtenu par polymérisation radicalaire classique.

En plus de permettre la synthèse de copolymères séquencés et la modification des rapports de réactivité relative, le choix du dérivé approprié, en accord avec la formule générale I, en combinaison avec la température et le solvant appropriés permet de moduler la tacticité des polymères synthétisés de telle manière qu'elle diffère de celle obtenue par polymérisation radicalaire classique. La modification de la tacticité est de la plus haute importance au niveau industriel, puisque cela signifie que la température de transition vitreuse peut être modifiée. La température d'utilisation des matériaux produits peut donc être modifiée et augmentée.

La publication de T. Sato et Coll. rapporte l'amorçage de la polymérisation de l'acrylonitrile dans la diméthylformamide, par des ions anilinium contenant une liaison $R_3N^{(+)}-O-C(O)-R'$. Ces ions peuvent être obtenus par réaction de la N-oxyde de 2-picoline avec l'acétate de picryle. Il est montré que l'ion anilinium résultant, à savoir le picrate de l-acétoxy-2-méthylpyridinium, peut se décomposer homolytiquement en radicaux libres capables d'amorcer la polymérisation radicalaire de l'acrylonitrile dans une gamme de température entre 60 et 90°C.

L'objectif de cette publication est de démontrer l'activité de ces ions anilinium au niveau de l'amorçage de la polymérisation de l'acrylonitrile et le caractère radicalaire de celle-ci. Aucun contrôle de la polymérisation n'est observé étant donné que la masse moléculaire des polyacrylonitriles n'est pas influencée par la concentration en amorceur.

En conséquence, l'objet de l'invention se distingue de ces résultats par le fait que les espèces de type N-oxyde de pyridine,

dénommées "stabilisants", ne contribuent pas à la génération de l'amorceur radicalaire, mais bien à la stabilisation du radical en croissance. Donc, en plus du "stabilisant", un amorceur radicalaire, c'est-à-dire un précurseur de radicaux, doit être introduit dans le milieu de polymérisation. Par un choix adéquat du rapport molaire "stabilisant"/amorceur, il est possible de contrôler la polymérisation de différents monomères vinyliques à une température comprise entre 20 et 100°C.

Exemples

Toutes les polymérisations mentionnées ci-dessous sont menées dans des réacteurs clos sous atmosphère inerte, à savoir sous azote. Les polymères synthétisés sont caractérisés par GPC (Gel Permeation Chromatography - Chromatographie de perméation) calibré avec des standards de polystyrène. La tacticité est déterminée par RMN-¹H et la température de transition vitreuse par DSC (Differential Scanning Calorimetry - Calorimétrie différentielle).

Exemple I : polymérisation du méthacrylate de méthyle en l'absence de stabilisant dans le toluène

0,3775 g de peroxyde de benzoyle (1,56 mmol) est mis en solution dans 30 ml de toluène. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C. Après une heure, 3,744 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (37,44 mmol) sont ajoutés. Après deux heures de polymérisation, un aliquot est prélevé et ensuite 3,744 g MMA sont à nouveau ajoutés au milieu réactionnel. Après 24 h, un aliquot est prélevé et ensuite 3,744 g MMA sont à nouveau ajoutés. Après 24 heures supplémentaires de polymérisation, le chauffage est coupé et le réacteur est ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau I. Le rendement global est de 68 %.

Tableau I

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f ^a
2 h	32900	1,66	0,03
26 h	21500	1,87	0,08
50 h	25300	1,98	0,1

a) f est calculé comme suit :

- 5 $f = \text{môle de monomère} * \text{masse moléculaire du monomère} * \text{conversion} / (2 * \text{môle d'amorceur} * M_{n\text{GPC}})$

Mn : masse moléculaire moyenne en nombre

Mw : masse moléculaire moyenne en poids

Mw/Mn : polydispersité ou distribution moléculaire

- 10 Exemple II : polymérisation du méthacrylate de méthyle en présence du stabilisant dans le toluène

- 0,3775 g de peroxyde de benzoyle (1,56 mmol) et 0,15 g de N-oxyde de 4-méthoxyypyridine (1,2 mmol) sont mis en solution dans 30 ml de toluène. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C. Après une heure, 3,744 g de méthacrylate de méthyle
15 (MMA) (37,44 mmol) sont ajoutés. Après deux heures de polymérisation, un aliquot est prélevé et ensuite 3,744 g MMA sont à nouveau ajoutés. Après 24 h, un aliquot est prélevé et ensuite 3,744 g MMA sont à nouveau ajoutés. Après 24 heures supplémentaires, le chauffage est coupé et le réacteur de
20 polymérisation est ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau II. Le rendement global est de 78 %.

A chaque ajout supplémentaire de MMA, l'analyse GPC révèle une reprise quantitative par chacune des chaînes de PMMA

préformées, tel que l'indique l'augmentation systématique de la Mn et la constance de la polydispersité.

Tableau II

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
2 h	10300	2,22	0,07
26 h	29900	2,3	0,06
50 h	39000	2,22	0,08

5

Exemple III : polymérisation du MMA en présence du stabilisant dans l'acétate d'éthyle

0,075 g de peroxyde de benzoyle (0,31 mmol) et 0,03 g de N-oxyde de 4-méthoxypyridine (0,4 mmol) sont mis en solution dans 10 ml d'acétate d'éthyle. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C. Après une heure, 0,936 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (9,36 mmol) sont ajoutés. Après 24 heures de polymérisation, un aliquot est prélevé et ensuite 0,936 g MMA sont à nouveau ajoutés. Après 24 h, un aliquot est prélevé et ensuite 0,936 g MMA sont à nouveau ajoutés. Après 24 heures supplémentaires, le chauffage est coupé et le réacteur de polymérisation est ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau III. Le rendement global est de 78 %.

A chaque ajout supplémentaire de MMA, l'analyse GPC révèle une reprise quantitative par chacune des chaînes de PMMA préformées, tel que l'indique l'augmentation systématique de la Mn et la constance de la polydispersité.

Tableau III

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	15400	2,05	0,06
48 h	22700	2,1	0,09
72 h	38000	2,1	0,09

Exemple IV : influence de la quantité relative de stabilisant

- 5 0,075 g de peroxyde de benzoyle (0,31 mmol) et 0,026 g de N-oxyde de 4-méthoxypyridine (0,21 mmol) sont mis en solution dans 10 ml de toluène. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C. Après une heure, 0,936 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (9,36 mmol) sont ajoutés. Après 24 heures de polymérisation, un
- 10 aliquot est prélevé et ensuite 0,936 g MMA sont à nouveau ajoutés. Après 24 h, un aliquot est prélevé et ensuite 0,936 g MMA sont à nouveau ajoutés. Après 24 heures supplémentaires, le chauffage est coupé et le réacteur de polymérisation est ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau IV. Le
- 15 rendement global est de 63.

Tableau IV

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	11400	2,32	0,06
48 h	38000	1,95	0,05
72 h	64300	2,1	0,05

Exemple V : influence de la quantité relative de stabilisant

- 5 0,075 g de peroxyde de benzoyle (0,31 mmol) et 0,010 g de N-oxyde de 4-méthoxypyridine (0,08 mmol) sont mis en solution dans 10 ml de toluène. La polymérisation est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'exemple IV. Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau V. Le rendement
- 10 global est de 71 %.

Tableau V

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	22000	1,93	0,04
48 h	40600	1,92	0,05
72 h	54800	1,89	0,06

Exemple VI : influence de la quantité relative de stabilisant

- 15 0,075 g de peroxyde de benzoyle (0,31 mmol) et 0,005 g de N-oxyde de 4-méthoxypyridine (0,04 mmol) sont mis en solution dans 10 ml de toluène. La polymérisation est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'exemple IV. Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré

par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau VI. Le rendement global est de 85 %.

Tableau VI

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	24600	2,32	0,04
48 h	49000	1,9	0,05
72 h	60600	1,7	0,07

5

Exemple VII : influence de la quantité relative de stabilisant

0,15 g de peroxyde de benzoyle (0,62 mmol) et 0,005 g de N-oxyde de 4-méthoxypyridine (0,04 mmol) sont mis en solution dans 10 ml de toluène. La polymérisation est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'exemple IV. Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau VII. Le rendement global est de 83 %.

10

Tableau VII

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	10100	2,24	0,05
48 h	12900	2,33	0,09
72 h	14800	2,45	0,13

15

Exemple VIII : influence de la quantité relative de stabilisant

0,5 g de peroxyde de benzoyle (1,55 mmol) et 0,005 g de N-oxyde de 4-méthoxypyridine (0,04 mmol) sont mis en solution dans 10 ml de toluène. La polymérisation est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'exemple IV. Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau VIII. Le rendement global est de 100 %.

Lorsque le rapport amorceur/stabilisant devient trop important, le contrôle est donc perdu.

10

Tableau VIII

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	10200	2,26	0,03
48 h	7100	2,5	0,09
72 h	8100	2,47	0,12

Exemple IX : influence de la structure du stabilisant

0,075 g de peroxyde de benzoyle (0,31 mmol) et 0,023 g de N-oxyde de pyridine (0,24 mmol) sont mis en solution dans 10 ml de toluène. La polymérisation est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'exemple IV. Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau IX. Le rendement global est de 97 %.

15

Tableau IX

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	16100	2,28	0,09
48 h	21900	2,34	0,14
72 h	31400	2,28	0,15

Exemple X : influence de la structure du stabilisant

- 5 0,075 g de peroxyde de benzoyle (0,31 mmol) et 0,029 g de N-oxyde de 4-cyanopyridine (0,24 mmol) sont mis en solution dans 10 ml de toluène. La polymérisation est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'exemple IV. Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau X. Le rendement global
- 10 est de 81 %.

Tableau X

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	16600	2,13	0,06
48 h	17600	2,26	0,14
72 h	19400	2,18	0,21

- 15 Exemple XI : influence de la structure du stabilisant synthétisé "in situ" par oxydation

Le stabilisant peut être généré "in situ". L'oxydation de l'azote peut être réalisée en outre par l'action d'un peracide, d'un peroxyde, tel que l'eau oxygénée ou encore de l'oxygène dans des conditions opératoires bien connues de l'homme de l'art.

- 18 -

0,32 g de S-nicotine (2 mmol) et 0,5 g d'acide 3-chloroperoxybenzoïque (70 % de pureté) (2 mmol) sont mis en solution dans 30 ml de dichlorométhane. Après 65 heures de réaction à température ambiante, le solvant est distillé sous vide. 0,36 g de peroxyde de benzoyle (1,49 mmol) et 50 ml de toluène sont alors ajoutés. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C. Après une heure, 3.744 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (37.44 mmol) sont ajoutés. Après 24 heures de polymérisation, un aliquot est prélevé et ensuite 3.744 g MMA sont à nouveau ajoutés. Après 24 heures supplémentaires, le chauffage est coupé et le réacteur de polymérisation est ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau XI. Le rendement global est de 72 %.

Tableau XI

15

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	21300	1,94	0,04
48 h	33800	1,62	0,06

Exemple XII : influence de la structure du stabilisant synthétisé in "situ" par oxydation

0,32 g de S-nicotine (2 mmol) et 1 g d'acide 3-chloroperoxybenzoïque (70 % de pureté) (4 mmol) sont mis en solution dans 30 ml de dichlorométhane. Après 65 heures de réaction à température ambiante, le solvant est distillé sous vide. La polymérisation est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'exemple XI. Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau XII. Le rendement global est de 76 %.

Tableau XII

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	23000	1,82	0,04
48 h	29500	1,85	0,07

Exemple XIII : influence de la structure du stabilisant synthétisé in "situ" par oxydation

0,31 g de 4,4'-bipyridine (2 mmol) et 0,5 g d'acide 3-chloroperoxybenzoïque (70 % de pureté) (2 mmol) sont mis en solution dans 30 ml de dichlorométhane. Après 65 heures de réaction à température ambiante, le solvant est distillé sous vide. La polymérisation est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'exemple XI. Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau XIII. Le rendement global est de 73 %.

Tableau XIII

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	16200	1,9	0,05
48 h	26000	1,85	0,07

Exemple XIV: influence de la structure du stabilisant synthétisé in "situ" par oxydation

0,31 g de 4,4'-bipyridine (2 mmol) et 1 g d'acide 3-chloroperoxybenzoïque (70 % de pureté) (4 mmol) sont mis en solution dans 30 ml de dichlorométhane. Après 65 heures de réaction à température ambiante, le solvant est distillé sous vide. La polymérisation est réalisée

dans les mêmes conditions que pour l'exemple XI. Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau XIV. Le rendement global est de 77 %.

Tableau XIV

5

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	22900	1,77	0,04
48 h	34500	1,45	0,06

Exemple XV: influence de la structure du stabilisant synthétisé in "situ" par oxydation

0,35 g de 2-méthoxypyridine (3.2 mmol) et 0,8 g d'acide 3-chloroperoxybenzoïque (70 % de pureté) (3.2 mmol) sont mis en solution dans 25 ml de dichlorométhane. Après 65 heures de réaction à température ambiante, le solvant est distillé sous vide. 0,75 g de peroxyde de benzoyle (3,1 mmol) et 50 ml de toluène sont alors ajoutés. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C. Après une heure, 3,744 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (37,44 mmol) sont ajoutés. Après 24 heures de polymérisation, un aliquot est prélevé et ensuite 3.744 g MMA sont à nouveau ajoutés. Après 24 heures supplémentaires, le chauffage est coupé et le réacteur de polymérisation est ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau XV. Le rendement global est de 78 %.

Tableau XV

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	12400	2,2	0,03
48 h	23600	1,6	0,04

Exemple XVI : influence de la structure du stabilisant synthétisé in "situ" par quaternisation

Le stabilisant peut être généré "in situ" aussi par quaternisation de l'azote suite à la réaction avec un dérivé halogéné, un ester sulfonique, tel que les tosylates ou mésylates d'alkyles, ou tout agent de quaternisation dans des conditions opératoires bien connues de l'homme de l'art.

2 ml de bromure d'éthyle (26,8 mmol) sont ajoutés à 0,2 ml de pyridine (2,5 mmol). Après 19 heures de réaction à température ambiante, l'excès de bromure d'éthyle est distillé sous vide. 0,58 g de peroxyde de benzoyle (2,4 mmol) et 50 ml d'acétonitrile sont alors ajoutés. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C. 3,744 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (37,44 mmol) sont alors ajoutés. Après 24 heures de polymérisation, un aliquot est prélevé et ensuite 3,744 g MMA sont à nouveau ajoutés. Après 24 heures supplémentaires, le chauffage est coupé et le réacteur de polymérisation est ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère obtenu sont reprises dans le tableau XVI. Le rendement global est de 62 %.

Tableau XVI

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	19100	1,4	0,02
48 h	25900	1,7	0,04
72 h	36200	1,8	0,05

- Exemple XVII: influence de la structure du stabilisant synthétisé in "situ" par
5 neutralisation

Le stabilisant peut être généré "in situ" aussi par
neutralisation de l'azote avec un acide.

- 0,19 ml de méthylimidazole (2,4 mmol) et 0,9 ml d'acide
trifluoroacétique (12 mmol) sont mis en solution dans 50 ml de toluène.
10 Après 2 heures de réaction à température ambiante, 0,58 g de peroxyde de
benzoyle (2,4 mmol) est alors ajouté. Après dégazage de la solution, le
réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C. 3,744 g de méthacrylate de
méthyle (MMA) (37,44 mmol) sont alors ajoutés. Après 24 heures de
polymérisation, un aliquot est prélevé et ensuite 3,744 g MMA sont à
15 nouveau ajoutés. Après 24 heures supplémentaires, le chauffage est coupé
et le réacteur de polymérisation est ouvert. Les caractéristiques
moléculaires du polymère obtenu sont reprises dans le tableau XVII. Le
rendement global est de 85 %.

Tableau XVII

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	27300	1,4	0,02
48 h	33000	1,7	0,04
72 h	39200	1,8	0,06

Exemple XVIII : polymérisation à température ambiante

- 5 0,57 g d'hydroperoxyde de cumène (80 % de pureté) (3 mmol), 0,83 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (3 mmol) et 0,38 g de N-oxyde 4-méthoxypyridine (3.04 mmol) sont mis en solution dans 40 ml d'acétonitrile. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote à température ambiante. Après 15 minutes, 5 ml d'eau sont ajoutés. Après 1
- 10 h, 3,744 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (37,44 mmol) sont ajoutés. Après 16 heures de polymérisation, un aliquot est prélevé et ensuite 3,744 g MMA sont à nouveau ajoutés. Après 26 h, un aliquot est prélevé et ensuite 3,744 g MMA sont à nouveau ajoutés. Après 24 h supplémentaires, le réacteur de polymérisation est ouvert. Les caractéristiques moléculaires du
- 15 polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau XVIII. Le rendement global est de 35 %.

Tableau XVIII

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
16 h	1300	1,2	0,19
42 h	2400	1,28	0,3
66 h	5800	1,42	0,24

Exemple XIX : polymérisation à température ambiante

- 5 0,435 g de peroxyde de benzoyle (1,8 mmol) et 0,3 g de N-oxyde de 4-méthoxypyridine (2,4 mmol) sont mis en solution dans 50 ml de toluène. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote à température ambiante. 0,29 g de p-diméthylaniline (2,4 mmol) est alors ajouté. Après 2 h, 3,744 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (37,44 mmol)
- 10 sont ajoutés. Après 23 heures de polymérisation, un aliquot est prélevé et ensuite 3,744 g MMA sont à nouveau ajoutés. Après 24 heures supplémentaires, le réacteur de polymérisation est ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau XIX. Le rendement global est de 9 %.

15

Tableau XIX

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
23 h	4400	1,65	0,02
47 h	7600	1,96	0,03

Exemple XX : polymérisation à température ambiante

- 20 0,435 g de peroxyde de benzoyle (1,8 mmol) et 0,15 g de N-oxyde de 4-méthoxypyridine (1,2 mmol) sont mis en solution dans 50 ml de

toluène. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote à température ambiante. 0,29 g de p-diméthylaniline (2,4 mmol) est alors ajouté. Après 2 h, 3,744 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (37,44 mmol) sont ajoutés. Après 23 heures de polymérisation, un aliquot est prélevé et
 5 ensuite 3,744 g MMA sont à nouveau ajoutés. Après 24 heures supplémentaires, le réacteur de polymérisation est ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau XX. Le rendement global est de 33 %.

Tableau XX

10

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
23 h	12400	1,95	0,02
47 h	20900	2,68	0,04

Exemple XXI : polymérisation à température ambiante

0,435 g de peroxyde de benzoyle (1,8 mmol), 0,15 g de N-oxyde de 4-méthoxypyridine (1,2 mmol) et 0,145 g de p-diméthylaniline (1,2
 15 mmol) sont mis en solution dans 50 ml de toluène. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote à température ambiante. Après 2h 30, 3,744 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (37,44 mmol) sont ajoutés. Après 23 heures de polymérisation, un aliquot est prélevé et ensuite 3,744 g MMA sont à nouveau ajoutés. Après 23 heures supplémentaires, le réacteur
 20 de polymérisation est ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau XXI. Le rendement global est de 20 %.

Tableau XXI

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
23 h	6700	2	0,02
46 h	43100	1,74	0,01

Exemple XXII : polymérisation du styrène

- 5 0,075 g de peroxyde de benzoyle (0,31 mmol) et 0,026 g de N-oxyde de 4-méthoxypyridine (0,2 mmol) sont mis en solution dans 10 ml de toluène. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C. Après une heure, 0,909 g de styrène (St) (8,75 mmol) sont ajoutés. Après 24 heures de polymérisation, un aliquot est prélevé et
- 10 ensuite 0,909 g St sont à nouveau ajoutés. Après 24 h, un aliquot est prélevé et ensuite 0,909 g St sont à nouveau ajoutés. Après 24 heures supplémentaires, le chauffage est coupé et le réacteur de polymérisation est ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère obtenu sont reprises dans le tableau XXII. Le rendement global est de 48 %.

Tableau XXII

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	4000	2	0,11
48 h	10400	2,5	0,12
72 h	16300	2,36	0,14

Exemple XXIII : polymérisation de l'acrylonitrile

- 5 2 ml de bromure d'éthyle (26.8 mmol) sont ajoutés à 0,25 g de 3-cyanopyridine (2,4 mmol). Après 19 heures de réaction à température ambiante, l'excès de bromure d'éthyle est distillé sous vide. 0,58 g de peroxyde de benzoyle (2,4 mmol) et 50 ml d'acétonitrile sont alors ajoutés. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à
- 10 50°C. 3,22 g d'acrylonitrile (AN) (60,75 mmol) sont alors ajoutés. Après 24 heures de polymérisation, un aliquot est prélevé et ensuite 3,22 g AN sont à nouveau ajoutés. Après 24 h, un aliquot est prélevé et ensuite 3,22 g AN sont à nouveau ajoutés. Après 24 heures supplémentaires, le chauffage est coupé et le réacteur de polymérisation est ouvert. Les caractéristiques
- 15 moléculaires du polymère obtenu sont reprises dans le tableau XXIII. Le rendement global est de 76 %.

Tableau XXIII

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	31600	1,7	0,01
48 h	57300	2,6	0,01
72 h	76000	3.2	0,02

Exemple XXIV : polymérisation de l'acétate de vinyle

- 5 2 ml de bromure d'éthyle (26,8 mmol) sont ajoutés à 0,25 g de 3-cyanopyridine (2,4 mmol). Après 19 heures de réaction à température ambiante, l'excès de bromure d'éthyle est distillé sous vide. 0,58 g de peroxyde de benzoyle (2,4 mmol) et 50 ml d'acétonitrile sont alors ajoutés. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à
- 10 50°C. 3,74 g d'acétate de vinyle (VAc) (43,4 mmol) sont alors ajoutés. Après 24 heures de polymérisation, un aliquot est prélevé et ensuite 3,74 g VAc sont à nouveau ajoutés. Après 24 h, un aliquot est prélevé et ensuite 3,74 g VAc sont à nouveau ajoutés. Après 24 heures supplémentaires, le chauffage est coupé et le réacteur de polymérisation est ouvert. Les
- 15 caractéristiques moléculaires du polymère obtenu sont reprises dans le tableau XXIV. Le rendement global est de 51%.

Tableau XXIV

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	4100	2	0,05
48 h	6500	2,6	0,10
72 h	8200	2,5	0,18

Exemple XXV: synthèse d'un copolymère séquencé

- 5 0,075 g de peroxyde de benzoyle (0,31 mmol) et 0,026 g de N-oxyde de 4-méthoxypyridine (0,2 mmol) sont mis en solution dans 10 ml de toluène. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C. Après une heure, 0,936 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (9,36 mmol) sont ajoutés. Après 24 heures de polymérisation, un
- 10 aliquot est prélevé et ensuite 0,875 g de *tert*-butylméthacrylate (tBMA) (6,17 mmol) sont à nouveau ajoutés. Après 24 h, un aliquot est prélevé et ensuite 0,909 g de styrène (St) (8,75 mmol) sont à nouveau ajoutés. Après 24 heures supplémentaires, le chauffage est coupé et le réacteur de polymérisation est ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère
- 15 obtenu sont reprises dans le tableau XXV. Le rendement global est de 75%.

Tableau XXV

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	Composition (% en poids RMN)
24 h	26800	1,8	-
48 h	28500	1,86	53-47 (MMA-tBMA)
72 h	21900	2,13	36-37.5-26.5 MMA-tBMA-St

Exemple XXVI : polymérisation dans l'eau du sel sodique du styrène sulfonate

0,65 g de persulfate de potassium (2,4 mmol) et 0,15 g de N-oxyde de 4-méthoxypyridine (1,2 mmol) sont mis en solution dans 20 ml d'eau. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C. Après une heure, 4,5 g de styrène sulfonate sodique en solution dans 30 ml d'eau (21,8 mmol) sont ajoutés. Après 4 heures de polymérisation, un aliquot est prélevé et ensuite 3,7 g de styrène sulfonate sodique en solution dans 30 ml d'eau (17,9 mmol) sont à nouveau ajoutés. Après 24 h supplémentaires, le chauffage est coupé et le réacteur de polymérisation est ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère obtenu sont reprises dans le tableau XXVI. Le rendement global déterminé après dialyse est de 49 %.

Tableau XXVI

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn
4 h	55300	2,21
28 h	109700	2,38

Exemple XXVII: synthèse d'un copolymère séquencé dans l'eau

5 0,325 g de persulfate de potassium (1,2 mmol) et 0,15 g de N-
oxyde de 4-méthoxypyridine (1,2 mmol) sont mis en solution dans 25 ml
d'eau. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et
chauffé à 50°C. Après 1,25 h, 2,05 g de styrène sulfonate sodique en
solution dans 30 ml d'eau (8,9 mmol) sont ajoutés. Après 15 h 30 de
10 polymérisation, un aliquot est prélevé et ensuite 0,936 g de méthacrylate de
méthyle (MMA) (9,36 mmol) sont à nouveau ajoutés. Après 50 h
supplémentaires, le chauffage est coupé et le réacteur de polymérisation est
ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère obtenu sont reprises
dans le tableau XXVII. Le rendement global déterminé après dialyse est de
15 85 %.

Il faut signaler que l'analyse GPC dans l'eau du copolymère
obtenu révèle la présence de micelles. En effet le copolymère formé
s'aggrège sous forme de micelles étant donné l'insolubilité de la séquence
PMMA dans l'eau. Un mélange des homopolymères n'exhiberait aucune
20 micelle, le poly(styrène sulfonate sodique) n'ayant aucun caractère
amphiphile. De plus, un précipité de PMMA devrait être observé, ce qui est
nullement le cas.

Tableau XXVII

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn
15 h 30	62600	1,8
65 h 30	79200	1,55

- Exemple XXVIII : polymérisation du méthacrylate de méthyle via un
- 5 macroamorceur
- 4 ml de bromure d'éthyle (53,6 mmol) sont ajoutés à 0,5 g de 3-cyanopyridine (2,5 mmol). Après 22 heures de réaction à température ambiante, l'excès de bromure d'éthyle est distillé sous vide. 1,16 g de peroxyde de benzoyle (4,8 mmol) et 20 ml d'acétonitrile sont alors ajoutés.
- 10 Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C. 0,48 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (4,8 mmol) est alors ajouté. Après 24 heures de polymérisation du MMA, le solvant ainsi que le monomère non polymérisé sont distillés sous vide. Le polymère obtenu est remis en solution dans 20 ml de chloroforme et lavé trois fois avec de l'eau.
- 15 Les caractéristiques moléculaires du macroamorceur obtenu sont reprises dans le tableau XXVIII. Le rendement global est de 52 %.
- 0,25 g du macroamorceur (0,1 mmol) est mis en solution dans 50 ml d'acétonitrile. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C. 3,744 g de méthacrylate de méthyle (MMA)
- 20 (34,44 mmol) sont alors ajoutés. Après 24 heures de polymérisation, le réacteur de polymérisation est ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère obtenu sont reprises dans le tableau XXVIII. Le rendement global est de 53%.

Tableau XXVIII

	Mn	Mw/Mn	f amorceur
Macroamorceur	2500	1,55	0,02
Produit final	21900	1,52	0,97^a

a) efficacité d'amorçage déterminée à partir de la concentration en
5 macroamorceur :

$$f = \frac{Mn \text{ théor.}}{Mn \text{ GPC}} \text{ où } Mn \text{ théor.} = (MMA / \text{macroamorceur})^* \text{ conv.}^* \\ Mw_{MMA}$$

Exemple XXIX : Rapport de réactivité en l'absence de stabilisant

0,75 g de peroxyde de benzoyle (3,1 mmol) sont mis en
10 solution dans 50 ml de toluène. Après dégazage de la solution, le réacteur
est placé sous azote et chauffé à 50°C. 3,74 g de méthacrylate de méthyle
(MMA) (37,4 mmol) et 3,5 g de *tert*-butylacrylate (tBA) (27,34 mmol) sont
alors ajoutés ensemble. Après 1 heure de polymérisation, le chauffage est
coupé et le réacteur de polymérisation est ouvert. La composition théorique
15 en poids est 52 - 48 (MMA - tBA) et celle obtenue de 61 - 39. Le rendement
global est de 0,3 %.

Le rendement est maintenu à un faible pourcentage par
dessein. En effet, afin d'estimer les rapports de réactivité entre les deux
monomères, il est préférable que la conversion soit faible. Ainsi on peut
20 considérer la concentration relative en monomères dans le milieu en
première approximation comme étant égale à leur concentration relative
initiale.

Exemple XXX : Rapport de réactivité en l'absence de stabilisant

0,75 g de peroxyde de benzoyle (3,1 mmol) sont mis en
25 solution dans 50 ml de toluène. Après dégazage de la solution, le réacteur
est placé sous azote et chauffé à 50°C. Après 1 heure, 5,62 g de

- 34 -

méthacrylate de méthyle (MMA) (56,2 mmol) et 1,75 g de *tert*-butylacrylate (tBA) (13,7 mmol) sont alors ajoutés ensemble. Après 1 heure de polymérisation, le chauffage est coupé et le réacteur de polymérisation est ouvert. La composition théorique en poids est 76 - 24 (MMA - tBA) et celle obtenue de 74 - 26. Le rendement global est de 3 %.

Exemple XXXI : Rapport de réactivité en présence de stabilisant

0,75 g de peroxyde de benzoyle (3,1 mmol) et 0,31 g de N-oxyde de pyridine (3,26 mmol) sont mis en solution dans 50 ml de toluène. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C. Après 1 heure, 3,74 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (37,4 mmol) et 3,5 g de *tert*-butylacrylate (tBA) (27,34 mmol) sont alors ajoutés ensemble. Après 1 heure de polymérisation, le chauffage est coupé et le réacteur de polymérisation est ouvert. La composition théorique en poids est de 52 - 48 (MMA - tBA) et celle obtenue de 67 - 33. Le rendement global est de 0,3 %.

Exemple XXXII : Rapport de réactivité en présence de stabilisant

0,75 g de peroxyde de benzoyle (3,1 mmol) et 0,302 g de N-oxyde de pyridine (3,18 mmol) sont mis en solution dans 50 ml de toluène. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C. Après 1 heure, 5,62 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (56,2 mmol) et 1,75 g de *tert*-butylacrylate (tBA) (13,7 mmol) sont alors ajoutés ensemble. Après 1 heure de polymérisation, le chauffage est coupé et le réacteur de polymérisation est ouvert. La composition théorique en poids est 76 - 24 (MMA - tBA) et celle obtenue de 91 - 9. Le rendement global est de 0,2 %.

Il est donc possible de moduler les rapports de réactivité en choisissant de manière judicieuse un stabilisant correspondant à la formule générale I.

Exemple XXXIII : tacticité du méthacrylate de méthyle en l'absence de stabilisant

0,5 g d'azobisisobutyronitrile (3 mmol) est mis en solution dans 50 ml de toluène. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C. 7,488 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (74,88 mmol) sont alors ajoutés. Après 24 heures de polymérisation, le chauffage est coupé et le réacteur ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère purifié sont reprises dans le tableau XXXIII. Le rendement est de 100 %.

10

Tableau XXXIII

Mn	Tg (DSC)	Tacticité (% RMN) iso - hétéro - syndio
18300	118,7	14 - 28 - 58

Exemple XXXIV : tacticité du méthacrylate de méthyle en présence de stabilisant

15

0,2 g d'azobisisobutyronitrile (1,22 mmol) et 0,15 de N-oxyde de 4-méthoxypyridine (1,2 mmol) sont mis en solution dans 50 ml de toluène. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C. Après 1 heure, 3,744 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (37,44 mmol) sont alors ajoutés. Après 15,30 h de polymérisation, le chauffage est coupé et le réacteur ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère purifié sont reprises dans le tableau XXXIV. Le rendement est de 65 %.

20

Tableau XXXIV

Mn	Tg (DSC)	Tacticité (% RMN) iso - hétéro - syndio
30800	125,8	7 - 32 - 61

Exemple XXXV : tacticité du méthacrylate de méthyle en présence de
5 stabilisant

0,75 g de peroxyde de benzoyle (3,1 mmol) et 0,3 de N-oxyde
de pyridine (3,1 mmol) sont mis en solution dans 50 ml de toluène. Après
dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C.
Après 1,30, 9.36 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (93,6 mmol) sont
10 alors ajoutés. Après 24 heures de polymérisation, le chauffage est coupé et
le réacteur ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère purifié
sont reprises dans le tableau XXXV. Le rendement est de 63 %.

Tableau XXXV

Mn	Tg (DSC)	Tacticité (% RMN) iso - hétéro - syndio
35900	125,4	4 - 33 - 63

5 Exemple XXXVI : tacticité du méthacrylate de méthyle en présence de stabilisant

2 ml de bromure d'éthyle (26,8 mmol) sont ajoutés à 0,25 g de 3-cyanopyridine (2,4 mmol). Après 19 heures de réaction à température ambiante, l'excès de bromure d'éthyle est distillé sous vide. 0,58 g de peroxyde de benzoyle (2,4 mmol) et 50 ml d'acétonitrile sont alors ajoutés.

10 Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C. Après une heure, 11,2 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (112 mmol) sont ajoutés. Après 72 heures de polymérisation, le chauffage est coupé et le réacteur de polymérisation est ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère purifié sont reprises dans le tableau XXXVI. Le

15 rendement est de 82 %.

Tableau XXXVI

Mn	Tg (DSC)	Tacticité (% RMN) iso - hétéro - syndio
28800	128	2- 31 - 67

20 Exemple XXXVII : tacticité du méthacrylate de méthyle en présence de stabilisant

Le polymère produit dans l'exemple XVI a les caractéristiques suivantes après purification :

Tableau XXXVII

Mn	Tg (DSC)	Tacticité (% RMN) iso - hétéro - syndio
36200	129	2 - 32 - 66

Exemple XXXVIII : Polymérisation du méthacrylate de méthyle via un
5 macroamorceur de polyméthacrylate de méthyle

Dans un ballon de 100ml, sont introduits 0.77 g de N-oxyde
4-méthoxypyridine (6.1 mmoles) et 3.34 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (12 mmoles).
Après dégazage du mélange, le ballon est placé sous azote puis 20 ml
d'acétonitrile dégazé sont ajoutés. Après une heure d'agitation à
10 température ambiante, 8 ml de méthacrylate de méthyle (74.8 mmoles)
sont ajoutés. Une solution dégazée de 1.1 ml d'hydroperoxyde de
cumène (6 mmoles; 80% de pureté) et de 4 ml d'acétonitrile est ajoutée
rapidement au milieu réactionnel. Après 46 hrs de polymérisation, 2 ml
du milieu réactionnel sont prélevés. Le prélèvement est séché sous vide
15 puis, après remise en solution dans le THF, le FeSO_4 est filtré. Le
macroamorceur est analysé: $M_n = 7900$, $M_w/M_n = 1.7$ et conversion =
66.8%. Le reste du ballon est séché sous vide à température ambiante
pendant une nuit.

Après séchage, le ballon contenant le macroamorceur est
20 remplacé sous azote. Ensuite, 20 ml de toluène sec et dégazé sont
ajoutés. 1 ml de la solution (contenant 0.335 g du milieu réactionnel
précédent) est transféré sous azote vers un réacteur placé également
sous azote. Le macroamorceur est séché sous vide à température
ambiante pendant une heure. La masse de macroamorceur est
25 déterminée par pesée différentielle avant et après le transfert. 4.5 ml de
toluène sec et dégazé sont ensuite ajoutés. Après avoir plongé le
réacteur dans un bain à 50°C pendant 2 minutes, 1.5 ml de méthacrylate

de méthyle (14 mmoles) sont ajoutés. Des prélèvements de 2 ml sont réalisés au cours du temps et le polymère est analysé après filtration du FeSO_4 .

échantillon	temps de polymérisation (hrs)	Mn	Mp	Mw/Mn	conversion (%)
A	2	18000	81200	2.8	15.2
B	8	26800	123100	3.3	39.6
C	25	41800	129700	2.8	71
D	96	59300	134700	2.1	100

5

Exemple XXXIX : Polymérisation du méthacrylate de méthyle amorcée par le couple FeSO_4 /eau oxygénée.

Dans un ballon de 50 ml à une tubulure, on introduit 0.0559g de N-oxyde de 4-méthoxypyridine (0.447 mmoles) et 0.1077g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.387 mmoles). On dégaze 3 fois par des cycles vide/azote. 10 ml d'eau désionisée et dégazée sont ensuite ajoutés et le ballon est placé dans un bain à 80°C pendant 2 minutes. Dès que le milieu réactionnel est à la température de 80°C, 8 ml de MMA sont ajoutés puis très rapidement, la solution d'amorceur suivante dégazée 2 fois par congélation/décongélation: 0.026 ml d'eau oxygénée à 35% avec 10 ml d'eau désionisée.

Chaque point de la cinétique est une manipulation séparée. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant:

échantillon	temps de polymérisation (hrs)	Mn	Mp	Mw/Mn	conversion (%)
A	15 min	24500	35300	1.4	6.4
B	30 min	32900	51400	1.4	14.5
C	1	52000	109500	1.7	25.1
D	24	58600	140700	2.3	27

Exemple XL : Polymérisation du méthacrylate de méthyle via un
5 macroamorceur de polyméthacrylate de méthyle

Dans un ballon de 100ml, sont introduits 0.77 g de N-oxyde
4-méthoxypyridine (6.1 mmoles) et 1.67 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (6 mmoles).
Après dégazage du mélange, le ballon est placé sous azote puis 20 ml
d'acétonitrile dégazé sont ajoutés. Après une heure d'agitation à
10 température ambiante, 8 ml de méthacrylate de méthyle (74.8 mmoles)
sont ajoutés. Une solution dégazée de 1.1 ml d'hydroperoxyde de
cumène (6 mmoles; 80% de pureté) et de 4 ml d'acétonitrile est ajoutée
rapidement au milieu réactionnel. Après 46 hrs de polymérisation, 2 ml
du milieu réactionnel sont prélevés. Le prélèvement est séché sous vide
15 puis, après remise en solution dans le THF, le FeSO_4 est filtré. Le
macroamorceur est analysé: $M_n = 7150$, $M_w/M_n = 1.86$ et conversion =
44%. Le reste du ballon est séché sous vide à température ambiante
pendant une nuit.

Après séchage, le ballon contenant le macroamorceur est
20 remplacé sous azote. Ensuite, 20 ml de toluène sec et dégazé sont
ajoutés. 1 ml de la solution (contenant 0.3g du milieu réactionnel
précédent) est transféré sous azote vers un réacteur placé également
sous azote. Le macroamorceur est séché sous vide à température

- ambiante pendant une heure. La masse de macroamorceur est déterminée par pesée différentielle avant et après le transfert. 4.5 ml de toluène sec et dégazé sont ensuite ajoutés. Après avoir plongé le réacteur dans un bain à 50°C pendant 2 minutes, 1.5 ml de méthacrylate de méthyle (14 mmoles) sont ajoutés. Des prélèvements de 1 ml sont réalisés au cours du temps et le polymère est analysé après filtration du FeSO_4 .

échantillon	temps de polymérisation (hrs)	Mn	Mw/Mn	conversion (%)
A	2	14900	2.6	11
B	4	19350	2.6	18
C	6	27000	2.3	24
D	24	47900	2.2	55

- 10 Exemple XLI : Polymérisation du styrène via un macroamorceur de polyméthacrylate de méthyle

- Dans un ballon de 100ml, sont introduits 0.76 g de N-oxyde 4-méthoxypyridine (6.1 mmoles) et 3.33 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (12 mmoles). Après dégazage du mélange, le ballon est placé sous azote puis 20 ml d'acétonitrile dégazé sont ajoutés. Après une heure d'agitation à température ambiante, 8 ml de méthacrylate de méthyle (74.8 mmoles) sont ajoutés. Une solution dégazée de 1.1 ml d'hydroperoxyde de cumène (6 mmoles; 80% de pureté) et de 4 ml d'acétonitrile est ajoutée rapidement au milieu réactionnel. Après 46 hrs de polymérisation, 2 ml du milieu réactionnel sont prélevés. Le prélèvement est séché sous vide puis, après remise en solution dans le THF, le FeSO_4 est filtré. Le macroamorceur est analysé: Mn= 7310, Mw/Mn= 1.91 et conversion=

57%. Le reste du ballon est séché sous vide à température ambiante pendant une nuit.

Après séchage, le ballon contenant le macroamorceur est remplacé sous azote. Ensuite, 20 ml de toluène sec et dégazé sont ajoutés. 2 ml de la solution (contenant 0.54 g du milieu réactionnel précédent) est transféré sous azote vers un réacteur placé également sous azote. Le macroamorceur est séché sous vide à température ambiante pendant une heure. La masse de macroamorceur est déterminée par pesée différentielle avant et après le transfert. 3 ml de toluène sec et dégazé sont ensuite ajoutés. Après avoir plongé le réacteur dans un bain à 80°C pendant 2 minutes, 3 ml de styrène (26.2 mmoles) sont ajoutés. Des prélèvements de 1 ml sont réalisés au cours du temps et le polymère est analysé après filtration du FeSO_4 .

échantillon	temps de polymérisation (hrs)	Mn	Mw/Mn	conversion (%)
A	1	18200	2.3	9
B	2	23100	2.2	13
C	3	22700	2.4	16
D	4	26500	2.2	20
E	20	46300	2	51

15

Exemple XLII : Polymérisation du méthacrylate de méthyle dans un mélange eau/acétonitrile (1/1) à température ambiante

Dans un ballon de 50 ml, on introduit 0.0119 g de N-oxyde 4-méthoxypyridine (0.09 mmoles) et 0.022 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.08 mmoles). Après dégazage, le ballon est placé sous azote puis 10 ml d'eau désionisée et dégazée sont ajoutés. Lorsque la solution est homogène, on ajoute 8 ml

20

de méthacrylate de méthyle (74.8 mmoles) puis rapidement la solution dégazée de 0.011 ml d'hydroperoxyde de cumène (0.0595 mmoles) et de 10 ml d'acétonitrile. La polymérisation se déroule à température ambiante et on effectue des prélèvements de 2 ml. Après avoir éliminé sous vide le solvant et le monomère résiduel, 3 ml de THF sont ajoutés et le polymère est récupéré après filtration de la solution. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

échantillon	temps de polymérisation (hrs)	Mn	Mw/Mn	f^a	conversion (%)
A	6hrs 10min	6800	3.9	? ^b	4.3
B	23hrs 45min	31600	1.2	0.51	12.8
C	50	60600	1.2	0.52	25
D	123	86000	1.3	0.47	32.2

10 ^a : facteur d'efficacité d'amorçage déterminé par le rapport Mn théorique/Mn expérimentale corrigé de la conversion ;

^b : impossible à calculer car le chromatogramme GPC est bimodal.

Exemple XLIII : Polymérisation du méthacrylate de méthyle dans un mélange eau/acétonitrile (1/1) à 50°C

15 Dans un ballon de 50 ml, on introduit 0.0119 g de N-oxyde 4-méthoxypyridine (0.09 mmoles) et 0.022 g de FeSO₄·7H₂O (0.08 mmoles). Après dégazage, le ballon est placé sous azote puis 10 ml d'eau désionisée et dégazée sont ajoutés. Le ballon est plongé dans un bain à 50°C pendant 2 minutes. On ajoute ensuite 8 ml de méthacrylate de méthyle (74.8

20 mmoles) puis rapidement la solution dégazée de 0.011 ml d'hydroperoxyde de cumène (0.0595 mmoles) et de 10 ml d'acétonitrile. La polymérisation se déroule à 50°C et on effectue des prélèvements de 2 ml. Après avoir éliminé

sous vide le solvant et le monomère résiduel, 3 ml de THF sont ajoutés et le polymère est récupéré après filtration de la solution. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

échantillon	temps de polymérisation (hrs)	Mn	Mw/Mn	f ^a	conversion (%)
A	2	49100	1.2	0.4	15.5
B	4	59800	1.3	0.4	19.7
C	6	68800	1.3	0.4	22.7
D	24	85200	1.6	0.4	27.7

5

Les chromatogrammes GPC de cet exemple ont été représentés à la figure annexée.

Exemple XLIV : Polymérisation du méthacrylate de méthyle dans l'eau à température ambiante

- 10 Dans un ballon de 50 ml, on introduit 0.011 ml d'hydroperoxyde de cumène (0.0595 mmoles) et 10 ml d'eau désionisée préalablement dégazée. On dégaze prudemment le mélange une fois par congélation-décongélation avant de replacer le ballon sous azote. Lorsque la solution d'amorceur est revenue à température ambiante, 8 ml de
- 15 méthacrylate de méthyle (74.8 mmoles) sont ajoutés. Ensuite, le plus rapidement possible, une solution dégazée de 0.0119 g de N-oxyde 4-méthoxypyridine (0.09 mmoles), 0.022 g de FeSO₄·7H₂O (0.08 mmoles) et de 10 ml d'eau désionisée est transférée dans le milieu de polymérisation. La polymérisation se déroule à température ambiante. Trois expériences
- 20 similaires sont réalisées mais elles sont stoppées après des temps de polymérisation différents par élimination du solvant et du monomère résiduel. Le polymère résiduel est mis en solution dans du THF et est

recupéré après filtration de la solution. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

échantillon	temps de polymérisation (hrs)	Mn	Mw/Mn	f ^a	conversion (%)
A	4	8200	2.7	? ^a	5.2
B	24	50300	1.3	0.52	20.7
C	48	68000	1.4	0.62	33.4
D	72	64500	1.5	0.62	31.6
E	96	76000	1.9	0.76	46

5 ^a : impossible à calculer car le chromatogramme GPC est bimodale.

Exemple XLV : Polymérisation du méthacrylate de méthyle dans un mélange eau/acétonitrile (1/1) à 50°C: effet de la modification du rapport monomère/amorceur.

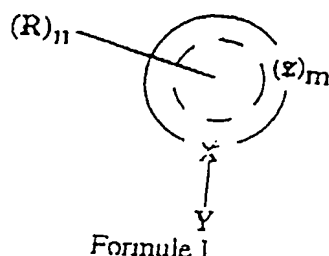
Dans un ballon de 50 ml, on introduit 0.0559 g de N-oxyde 4-méthoxypyridine (0.45 mmoles) et 0.1077 g de FeSO₄.7H₂O (0.39 mmoles).
 10 Après dégazage, le ballon est placé sous azote puis 10 ml d'eau désionisée et dégazée sont ajoutés. Le ballon est plongé dans un bain à 50°C pendant 2 minutes. On ajoute ensuite 8 ml de méthacrylate de méthyle (74.8 mmoles) puis rapidement la solution dégazée de 0.055 ml d'hydroperoxyde
 15 de cumène (0.3 mmoles) et de 10 ml d'acétonitrile. La polymérisation se déroule à 50°C et on effectue des prélèvements de 2 ml. Après avoir éliminé sous vide le solvant et le monomère résiduel, 3 ml de THF sont ajoutés et le polymère est récupéré après filtration de la solution. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

échantillon	temps de polymérisation (hrs)	Mn	Mw/Mn	conversion (%)
A	32min	2300	1.4	5.8
B	1	3800	1.6	9.8
C	2	6100	1.8	15.3
D	4	8800	2.2	22.8
E	6	9800	2.4	25.6
F	24	14800	1.9	29.2

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la fabrication d'un polymère ou d'un copolymère par polymérisation radicalaire d'au moins un monomère insaturé en présence d'un stabilisant, caractérisé en ce que l'on fait usage d'un stabilisant
- 5 répondant à la formule générale I suivante :

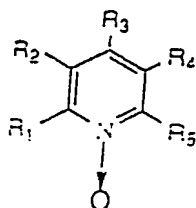
10



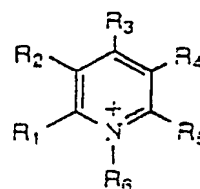
- 15 dans laquelle $(Z)_m$ est égal à C, S, O, N ou Se avec m variant de 4 à 7 et indiquant le nombre d'atomes dans le cycle aromatique principal de la formule I ; $(R)_n$ est un radical alkyle (C_1-C_{20}), alkényle (C_1-C_{20}) ou alkynyle (C_1-C_{20}), ces radicaux pouvant être substitués par une ou
- 20 plusieurs fonctions soit identiques soit différentes, telles que COOH, COOR, COH, CONR₂, CONH₂, OH, OR, NR₂, CN, NO₂, F, Cl, Br, I, SH, SR, SO₃H, SO₃R, PO₃H₂, PO₃R₂, un cycle aromatique, (C_4-C_{100}), tel que benzène, naphthalène, phénanthrène, anthracène, pyrène et leurs dérivés, ce
- 25 cycle pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, tels que N, S, Se, O, P, comme le thiophène, la pyridine, le furanne, le dioxane et leurs dérivés, avec n pouvant varier de 0 à m et indiquant le nombre de substitutions sur $(Z)_m$, si n est supérieur à 1, R₁ à R_n pouvant être

identiques ou différents, dans le cas d'un substituant formé par un cycle aromatique, celui-ci pouvant former une ou plusieurs liaisons avec le cycle aromatique principal de la formule I et même avoir un ou plusieurs atomes en commun, comme des dérivés de quinoléine et, dans le cas d'un substituant formé d'un des radicaux alkyle, alkényle ou alkynyle, celui-ci pouvant former plusieurs liaisons avec le cycle principal de la formule I, comme le benz(g)isoquinoléine-5,10-dione ; X est égal à N, P, As, S ou B, et Y est égal à O, S, Se ou R.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait usage d'un stabilisant répondant à la formule I, dans laquelle $n = 5$, $m = 5$, $X = N$, $Y = O$ ou R et $Z = C$, tel que



Formule II



Formule III

3. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on met en réaction un amorceur radicalaire, ledit stabilisant et le monomère ou comonomère à polymériser.

4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que l'on utilise, comme amorceur radicalaire, un peroxyde, tel que le peroxyde de benzoyle, un amorceur azoïque, tel que l'azobisisobutyronitrile, et/ou un amorceur rédox.

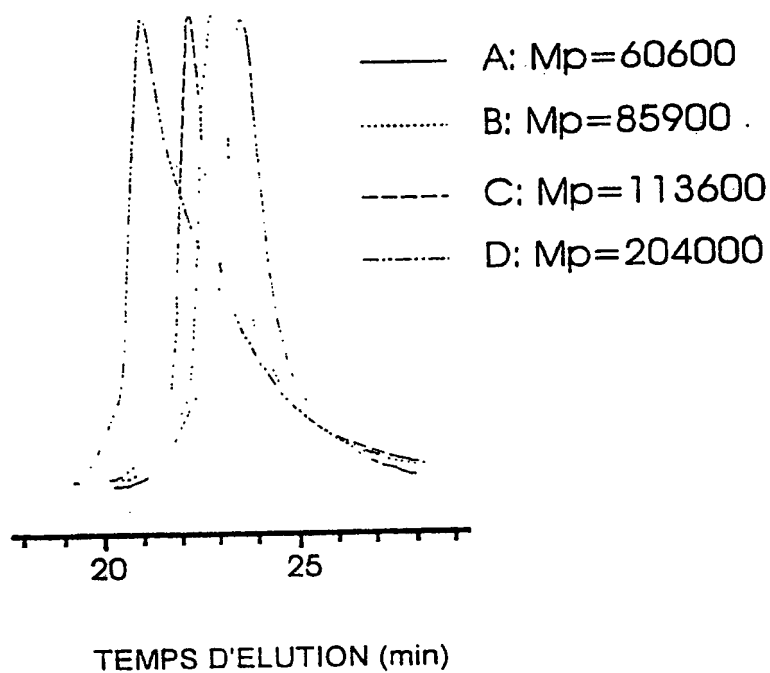
5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on mène la réaction de polymérisation à une température inférieure à 100°C, de préférence entre la température ambiante et 60°C.

5 7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on ajoute au milieu réactionnel successivement une quantité d'un monomère différent du précédent, de manière à permettre la formation de copolymères.

10 8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que divers monomères sont ajoutés en mélange au milieu réactionnel.

FIGURE

Les chromatogrammes GPC sont représentés ci-dessous :



En abscisse le temps d'élution "E" en minutes et en ordonnée la variation de l'indice de réfraction par rapport à la variation de concentration.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/BE 97/00120

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F2/38 C08F4/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	T. SATO ET AL.: "Polymerization of acrylonitrile initiated by 1-acetoxy-2-methylpyridinium picrate. Vinyl polymerization. 140" DIE MAKROMOLEKULARE CHEMIE, vol. 98, 1966, pages 66-73, XP002033028 see the whole document	1
A	G. HIZAL ET AL.: "N-alkoxy pyridinium ion terminated polytetrahydrofurans. Synthesis and their use in photoinitiated block copolymerization" POLYMER, vol. 35, no. 20, 1994, pages 4443-4448, XP000675649	1
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 January 1998

Date of mailing of the international search report

20/01/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glikman, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/BE 97/00120

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	T. SATO ET AL.: "vinyl polymerization initiated with dimethylaniline N-oxide and Metal salts" DIE MAKROMOLEKULARE CHEMIE, vol. 125, 1969, pages 1-14, XP002033029 -----	1
A	US 4 581 429 A (D. SOLOMON ET AL.) 8 April 1986 cited in the application -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/BE 97/00120

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4581429 A	08-04-86	AU 571240 B	14-04-88
		DE 3486145 A	17-06-93
		EP 0135280 A	27-03-85
		JP 1797643 C	28-10-93
		JP 5006537 B	26-01-93
		JP 60089452 A	20-05-85
		AU 3037884 A	17-01-85

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De de Internationale No
PCT/BE 97/00120

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08F2/38 C08F4/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	T. SATO ET AL.: "Polymerization of acrylonitrile initiated by 1-acetoxy-2-methylpyridinium picrate. Vinyl polymerization. 140" DIE MAKROMOLEKULARE CHEMIE, vol. 98, 1966, pages 66-73, XP002033028 voir le document en entier	1
A	G. HIZAL ET AL.: "N-alkoxy pyridinium ion terminated polytetrahydrofurans. Synthesis and their use in photoinitiated block copolymerization" POLYMER, vol. 35, no. 20, 1994, pages 4443-4448, XP000675649	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

5 janvier 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/01/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Glikman, J-F

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der te Internationale No

PCT/BE 97/00120

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	T. SATO ET AL.: "vinyl polymerization initiated with dimethylaniline N-oxide and Metal salts" DIE MAKROMOLEKULARE CHEMIE, vol. 125, 1969, pages 1-14, XP002033029 -----	1
A	US 4 581 429 A (D. SOLOMON ET AL.) 8 avril 1986 cité dans la demande -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De l'Organisation Internationale No

PCT/BE 97/00120

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4581429 A	08-04-86	AU 571240 B	14-04-88
		DE 3486145 A	17-06-93
		EP 0135280 A	27-03-85
		JP 1797643 C	28-10-93
		JP 5006537 B	26-01-93
		JP 60089452 A	20-05-85
		AU 3037884 A	17-01-85
<hr/>			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)